# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-082281

(43)Date of publication of application: 28.03.1995

(51)Int.CI.

C07F 9/46 B01J 31/24 C07B 41/06 C07C 45/50 // C07B 61/00

(21)Application number: 05-225998

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

10.09.1993

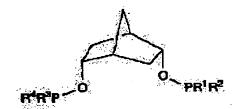
(72)Inventor: YAMAMOTO KYOJI

MIYAZAWA MASAHIRO

# (54) DIPHOSPHINITE COMPOUND AND HYDROFORMYLATION OF OLEFIN USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject new compound manifesting both highly excellent reactivity and reaction characteristics as a ligand, giving high branch/linear form ratio, and capable of producing an intermediate for medicines by hydroformylation using the same. CONSTITUTION: The objective compound having bicyclo[2,2,1]heptane skeleton of the formula (R1-R4 are each l-8C alkyl, 6-18C aryl or 7-18C aralkyl, R1 and R2 and/or R3 and R4 are each alkyl, aryl or aralkyl which may also be linked to each other via a bond except for P atom), e.g. endo, endo-2,5- bis[(diphenylphosphinyl)oxy]bicyclo @{9146/2-8}2,2,1]heptane. It is recommended that the compound of the formula be obtained, for example, by a process wherein norbornadiene is reacted with formic acid to produce norbornadiene diformate which is then oxidized with chromic acid and then reduced by hydrogenated tri(tbutoxy)aluminumlithium followed by reaction of a chlorophosphine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2000

Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

09.08.2002

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

## 特開平7-82281

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 7 F 9/46 B 0 1 J 31/24 C 0 7 B 41/06		庁内整理番号 9155-4H 8017-4G 7419-4H	FΙ	技術表示箇所	
C 0 7 C 45/50		9049-4H			
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		審査請求	未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)	
(21)出願番号	出願番号 特願平5-225998 (71)出願力		(71)出願人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号	
(22)出顧日	平成5年(1993)9月10日		(72)発明者		
			(72)発明者		
. •					

## (54) 【発明の名称】 ジホスフィナイト化合物及びそれを用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法

### (57) 【要約】

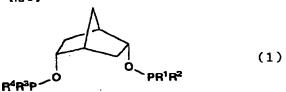
【目的】 配位子として工業的に適した極めて高い反応 活性と、高いbranch体/linear体比を同時 に与える新規ジホスフィナイト化合物、及び眩化合物と ロジウム錯体を含む触媒を用いるオレフィンのヒドロホ ルミル化反応方法を提供する。

【構成】 ビシクロ [2.2.1] ヘプタン骨格を基本とし、その2,5-位に二つのホスフィニルオキシ基がendo,endoに分岐した、ジホスフィナイト化合物、および眩ジホスフィナイト化合物とロジウム化合物を含む触媒を用いる、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式(1)[化1]

【化1】



[式中、R¹、R²、R³及びR⁴は炭素数1~8個の 10 アルキル基、炭素数6~18個のアリール基及び炭素数7~18個のアラルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、それらは互いに同一であっても又は、異なっていてもよく、また、R¹とR²及び/又はR³とR⁴はリン原子以外の結合によってもつながっていても良いアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。]で表されるビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有するジホスフィナイト化合物。

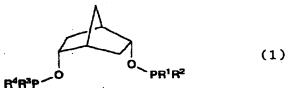
【請求項2】 請求項1記載のジホスフィナイト化合物 とロジウム化合物を含む触媒を用いる事を特徴とする、 オレフィンのヒドロホルミル化反応方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、化学式(1) [化2] 【0002】

(化2]



[式中、R¹、R²、R³及びR⁴は炭素数1~8個のアルキル基、炭素数6~18個のアリール基及び炭素数7~18個のアラルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、それらは互いに同一であっても又は、異なっていてもよく、また、R¹とR²及び/又はR³とR⁴はリン原子以外の結合によってもつながっていても良いアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。]で表されるビシクロ[2.2.1]ヘプタン40骨格を有するジホスフィナイト化合物、及び核化合物とロジウム化合物を含む触媒を用いる事を特徴とする、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法に関する。

#### [0003]

【従来の技術】従来、オレフィンのヒドロホルミル化反 応方法としては、ジコパルトオクタカルポニル等のコパルト触媒を用いる方法がよく知られていたが、この触媒 は活性が低く高温高圧が必要で、工業用触媒としては適当ではなかった。そこで、このような欠点を克服した工業用のヒドロホルミル化反応触媒として、比較的温和な 50

条件下で高い活性が得られるロジウム錯体触媒の開発が盛んに行われてきた。

【0004】本ヒドロホルミル化反応は、各種オレフィン化合物をカルボニル化合物に変換し、主要な工業薬品の製造を可能ならしめているのみならず、医薬、農薬、香料などの精密化学薬品の合成中間体を提供する、基本的且つ非常に重要な反応である。従って、本反応は単純なオレフィンのみならず、官能基を有するオレフィンのヒドロホルミル化反応に於いても有用な化学品を製造する極めて貴重な反応である。ところが、官能基を有するオレフィンのヒドロホルミル化反応では、一般にbranch体とlinear体の二種類の生成物ができ、その選択性が重要であるが、一般に所望する異性体の選択性が低いという問題があった。

【0005】また、ロジウム触媒を用いてオレフィンの ヒドロホルミル化反応を行う場合、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物を配位子として用いることが 一般的であるが、高価なロジウム触媒の失活を防ぐため に加える多量のホスフィン配位子によって、反応活性が 低下するという問題点があり、より高活性な触媒系及び ヒドロホルミル化反応方法の開発が求められていた。

[0006]

20

30

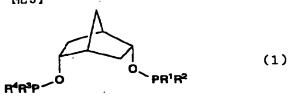
【発明が解決しようとする課題】本発明は、配位子として工業的に適した極めて高い反応活性と、高いbranch体/linear体比を同時に与える新規ジホスフィナイト化合物、及び該化合物とロジウム錯体とからなる触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法を提供する事を目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、配位子として工業的に適した極めて高い反応活性と、高いbranch体/linear体比を同時に与える新規ジホスフィナイト化合物、及び酸化合物とロジウム錯体とからなる触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法を提供するべく鋭意研究を重ねた結果、配位子として極めて優れた反応活性と反応特性を発現する化合物、及びそれを用いたヒドロホルミル化反応方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、化学式(1) [化3]

[0008]

【化3】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  は炭素数  $1 \sim 8$  個のアルキル基、炭素数  $6 \sim 1$  8 個のアリール基及び炭素数  $7 \sim 1$  8 個のアラルキル基よりなる群から選ばれる少な

くとも一種の基であり、それらは互いに同一であっても 又は、異なっていてもよく、また、R1 とR2 及び/又 はR³とR¹はリン原子以外の結合によってもつながっ ていても良いアルキル基、アリール基又はアラルキル基 を表す。] で表されるピシクロ [2.2.1] ヘプタン 骨格を有するジホスフィナイト化合物を提供するもので

ある。

[0009] また本発明は、該ピシクロ[2.2.1] ヘプタン骨格を有するジホスフィナイト化合物とロジウ ム化合物を含む触媒を用いる事を特徴とする、オレフィ ンのヒドロホルミル化反応方法である。本発明につい て、更に詳しく説明する。本発明のジホスフィナイト化 合物は、ピシクロ [2.2.1] ヘプタン骨格を基本と し、その2, 5-位に二つのホスフィニルオキシ基がe ndo,endoに分岐した、極めて精密に設計された 配位子である。なお、「R®とR'はリン原子以外の結合 によってもつながっていても良いアルキル基、アリール\* ★基又はアラルキル基を表す。」とは、化学式(2) [化 4]

[0010] (化4)

$$-P \bigvee_{H^4}^{R^3}$$
 (2)

[式中、Yは酸素、窒素、金属などの原子又はC1 ~C 3 の炭素鎖などの原子団を表す。] のようにYを介し て、もしくは直接にR<sup>8</sup> とR<sup>4</sup> が結合するようなもので ある。本発明におけるジホスフィナイト化合物の製造方 法としては、文献既知の反応を組み合わせて行うことが できる。例えば、化学式 (3) [化5]

[0011]

【化5】

$$\frac{\text{HCO}_2\text{H}}{\text{HCOO}} \xrightarrow{\text{OCOH}} \frac{\text{CrO}_3}{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$$

$$\frac{\text{LIAIH(O-tert-Bu)}_3}{\text{R}_2\text{PCI}} = 0$$
(3)

に示したように、入手容易なノルボルナジエンを、半酸 との反応によってジホルメートとし、これをクロム酸を 用いて酸化してノルボルナン-2,5-ジオンとし、水 30 があれば、ジホスフィナイト化合物とロジウム化合物か **索化トリ(tert-プトキシ)アルミニウムリチウム** にて選択的に還元してendo, endo-2, 5-ノ ルポルナンジオールを製造し、これにクロロホスフィン 類を反応させて製造することができる。

【0012】本発明のジホスフィナイト化合物における リン原子上の置換基、R¹、R²、R³ 及びR⁴ として は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチルまた はシクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、ナフチ ル、m-トリル、o-トリルまたはm-スルフォフェニ ル等のアリール基、ペンジルまたはナフチルメチル等の *40* アラルキル基、又はジフェニレン基等のリン原子と環を 形成する置換基等が例示されるが、これには限定されな い。さらには、R¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれ異 種の置換基であっても良い。

【0013】本発明によれば、上配ジホスフィナイト化 合物を配位子として用い、ロジウム化合物と組み合わせ ることにより、オレフィンのヒドロホルミル化反応の触 媒とすることができ、極めて高い活性で、且つ選択的に branch体のアルデヒド化合物を製造する事ができ る。本発明のヒドロホルミル化反応方法においては、ジ50ン、2-メチルー1-ヘプテン、3-メチルー1-ヘプ

ホスフィナイト化合物とロジウム化合物とを単に混合す るのみで有効な触媒として用いることができるが、必要 ら生成する錯体を一担単離した後、これを触媒として用 いることもできる。

R<sub>2</sub>P

【0014】ロジウム化合物としては、ジホスフィナイ ト化合物と錯体を形成するものであれば良く、特に限定 されないが、例えば、三塩化ロジウム、ピス(クロロジ カルポニルロジウム)、ピス [クロロ (シクロオクタジ エン) ロジウム] 、ピス [クロロ(ノルポルナジエン) ロジウム] 、ヒドリドカルポニルトリス(トリフェニル ホスフィン) ロジウム又はジカルポニルアセチルアセト ナートロジウム等を例示することができる。

【0015】本発明を用いてヒドロホルミル化するオレ フィンとしては、特に制限はないが、エチレン、プロピ レン、1-プテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンまたは1ーデセン等の直鎖αーオレフィン類、 2-プテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセ ン、2-オクテンまたは3-オクテン等の直鎖内部オレ フィン類、イソプチレン、2-メチル-1-プテン、2 -メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、 2-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセ

テンまたは4-メチル-1-ヘプテン等の分岐α-オレ フィン類、2,3-ジメチル-1-プテン、2,3-ジ メチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ペンテ ン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、2,4-ジメチ ルー1-ヘキセン、2,5-ジメチル-1-ヘキセンま たは3、4-ジメチル-1-ヘキセン等の多分岐α-オ レフィン類、シクロヘキセン、2-ノルポルネンまたは ピシクロ [2. 2. 2] オクテン-2等の環状オレフィ ン類並びにこれらの二重結合異性体、スチレン、p-メ チルスチレン、p-イソプチルスチレンまたは2-ピニ 10 ルナフタレン等のアリール置換オレフィン類、3-フェ ニルプロピレン等のアラルキル置換オレフィン類、酢酸 ピニル等のカルポニルオキシ基置換オレフィン類、N-エチルアミノエチレンまたはN-メチルピロリドン等の 窒素基置換オレフィン類、アリルアルコール等の不飽和 アルコール類、アクロレインアセタール、メチルピニル エーテルまたはフェニルビニルエーテル等の不飽和エー テル類、アクリル酸メチルまたはオレイン酸メチル等の 不飽和エステル類、又は桂皮酸等の不飽和カルボン酸等 を例示することができ、好ましくは、1-オクテン、ス 20 チレン、p-イソプチルスチレン、2-メトキシー6-ピニルナフタレン、アクリル酸メチルまたは酢酸ピニル 等のαーオレフィン類が用いられる。

【0016】本発明によるジホスフィナイト化合物とロ ジウム化合物を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反 応方法において、ロジウム化合物の量としては、オレフ ィンに対して通常100mo1%以下、好ましくは10 mo 1 %以下で用いられる。 1 0 0 mo 1 %以上では触 媒反応とはいえず、またコストが高くなるなど、工業的 に好ましくない。また、ジホスフィナイト化合物の量と 30 しては、ロジウム化合物に対して通常10モル当量以 下、好ましくは5モル当量以下で用いられる。10モル 当量以上ではロジウム化合物の反応活性を低下させるた め好ましくない。また、本発明の方法における反応条件 としては、一般的なヒドロホルミル化反応条件を用いる ことができる。即ち、反応温度は通常-50~200 ℃、好ましくは0~100℃であり、圧力は通常1~3 00kg/cm² G.、好ましくは10~100kg/cm² G.であ り、反応時間は通常0.1~100時間である。また、 水素/一酸化炭素比(容量比)は通常0.1~10の範 40 囲である。反応溶媒は、通常用いる必要はないが、必要 によってはベンゼン、トルエンまたはキシレンなど反応 に不活性な有機溶媒を用いることもできる。所望なら ば、高沸点副生物や生成物であるアルデヒドを溶媒とし て用いる事も可能である。

[0017]

【実施例】以下、実施例にて本発明を更に詳しく説明す る。

#### 実施例1

endo, endo-2, 5-ピス [ (ジフェニルホス 50 スチレンのヒドロホルミル化反応

フィニル) オキシ] ピシクロ [2.2.1] ヘプタンの

(1) フラスコに、ノルポルナジエン69.6g(0. 76mmol)とギ酸280ml (88%, 5.32m mol)を入れ、攪はんしながら4時間加熱還流させ た。反応液を冷却し、過剰の半酸を減圧留去した後、減 圧蒸留してノルポルナン-2,5-ジホルメートの混合 物121.6g(87%)を得た。得られたノルボルナ ン-2, 5-ジホルメートの混合物をアセトン360m 1に溶かしてフラスコに入れ、氷冷しながら、8規定三 酸化クロムー硫酸溶液1000mlを19時間かけて滴 下した。イソプロピルアルコールを加えて過剰の酸化剤 を処理した後、固形物を濾別し、濾液中のアセトンを減 圧留去した。残査をジエチルエーテルで連続抽出し、抽 出液を減圧蒸留することにより、ノルボルナン-2,5 -ジオンを30.0g(34%)得た。

【0018】(2) フラスコに、水素化トリ(tert -プトキシ) アルミニウムリチウム6. 1g(24mm o 1) の乾燥テトラヒドロフラン15ml溶液を入れて -10℃に冷却し、(1)で得たノルボルナン-2,5 - ジオン298mg (2.4mmo1) の乾燥テトラヒ ドロフラン50m1溶液を加えた。室温に戻して1時間 攪はんした後、水を加えてクエンチし、不溶物を濾別し た。濾液を減圧して溶媒を留去し、残査をシリカゲルカ ラムクロマトグラフィー (展開液:酢酸エチル) で精製 して、endo, endo-2, 5-ノルポルナンジオ ールを229mg(74%)得た。

【0019】(3)(2)で得たendo, endo-2, 5-ノルポルナンジオール100mg (0.78m mo1) の乾燥ジクロロメタン15m1溶液に、ピリジ ン0. 16ml (2. 0mmol) を加えて0℃に冷却 し、ここにクロロジフェニルホスフィン0.31m1 (1. 7mmol)を加えた。混合物を室温で6時間機 はんした後、減圧濃縮し、残査をジエチルエーテル30 m1中に入れ、不溶物を濾別した。濾液を濃縮し、残査 をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製して、標配 化合物100mg(26%)を得た。

[0020] 1H NMR (270MHz, CDC1s) δ7.2-7.6(m, 20H, Ph), 4.41(m, 2H), 2.33(brs, 2H), 2.00(d, J=13.53 Hz, 2H), 1.75(ddd, J=4.61, 11.87, 13.53 Hz, 2H), 1.37 (brs, 2H).

13 C NMR (125MHz, CDC13)  $\delta$  130.4(d, J=23.1 Hz), 129.9(d, J=21.9 Hz), 128.9 (d, J=18.3 Hz), 128.1(d, J=7.3 Hz), 80.7(d, J=18.4 Hz), 42.2(d, J=4.9 Hz), 35.3, 29.2(d, J=6.1 Hz). IR (KBr)

3062, 2956, 2930, 2874, 1477, 1432, 1364, 1231, 11 79, 1115, 1094, 1044, 1013, 876 cm -1 .

【0021】 実施例2

50mlのオートクレープにスチレン104.6mg

(1 mm o 1)、ペンゼン5 m 1、ジカルボニルアセチルアセトナートロジウム1、3 m g (5 × 1 0 ³ m o 1、0.5 m o 1%)、及び配位子としてe n d o , e n d o − 2, 5 − ピス [ (ジフェニルホスフィニル) オキシ] ピシクロ [2.2.1] ヘブタン3.0 m g (6×10 ³ m o 1)を入れ、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスで3回置換した後、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスで3回置換した後、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスを40気圧充填した。オートクレーブを30℃に保ち、20時間攪はんした。残ガスを放出後、反応液を10ろ過し、溶媒を留去した後、蒸留して、フェニルプロピオンアルデヒド130 m gを得た。収率97%。2 − フェニルプロピオンアルデヒドと1 − フェニルプロピオンアルデヒドの生成比は、96:4であった。

#### 【0022】 実施例3

#### 酢酸ピニルのヒドロホルミル化反応

50m1のオートクレーブに酢酸ピニル86mg(1mmo1)、ペンゼン5m1、ジカルボニルアセチルアセトナートロジウム1. 3mg( $5\times10^{-3}mo1$ 、0. 5mo1%)、及び配位子としてendo, endo- 202, 5-ピス [(ジフェニルホスフィニル)オキシ] ビ\*

\*シクロ [2. 2. 1] ヘプタン3.0mg(6×10<sup>-3</sup> mo1)を入れ、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスで3回置換した後、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスを40気圧充填した。オートクレーブを40℃に保ち、20時間提はんした。残ガスを放出後、反応液をろ過し、溶媒を留去した後、蒸留して、2-アセトキシプロピオンアルデヒド111mgを得た。収率96%。この反応では、1-アセトキシプロピオンアルデヒドは検出されなかった。

#### 10 【0023】比較例1~4

実施例2における配位子を、endo, endo-2, 5-ビス [ (ジフェニルホスフィノ) メチル] ピシクロ [2.2.1] ヘプタン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、または1, 6-ビス (ジフェニルホスフィノ) ヘキサンに変え、撹拌時間を30時間に変えた以外は実施例2と全く同様の方法で反応を行った。結果を、実施例2と共に表1に示す。

[0024]

【表1】

表1

<b>6</b> PJ	配位子	フェニルプロピオン アルデヒド 収率(%)	Turnover rate Rh-atom <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	branch : linear 比
実施例2	Ph <sub>2</sub> P-O O PPh <sub>2</sub>	97	9.7	96:4
比較例 1	Ph <sub>2</sub> P	7 0	4.6	96:4
比較例 2	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	4 3	2.9	97:3
比較例 3	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>	2 6	1.8	95:5
比較例4	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> PPh <sub>2</sub>	9	0.6	96:4

この結果より、配位子として、本発明のendo, endo-2, 5-ピス [ (ジフェニルホスフィニル) オキシ] ピシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを用いると、高い branch選択性を維持したまま、他の配位子に比べて非常に高い反応活性が得られることがわかる。

[0025] 比較例5、6

実施例3における配位子を、endo, endo−2,

5-ビス [ (ジフェニルホスフィノ) メチル] ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、又は 1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタンに変えた以外は実施例3と全く 同様の方法で反応を行った。結果を、実施例3と共に表2に示す。

[0026]

【表2】

。 表 2

<del>(9</del> 1)	配位子	2アセトキシブロ ビオンアルデヒド 収率 (%)	.Turnover rate Rh-atom <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
実施例 3	Ph <sub>2</sub> p-O O PPh <sub>2</sub>	9 6	9.6
比較例 5	Ph <sub>2</sub> P PPh <sub>2</sub>	4 2	4.2
比較例 6	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	2 1	2.1

この結果より、配位子として、本発明のendo, endo-2, 5-ピス [ (ジフェニルホスフィニル) オキシ] ピシクロ [2.2.1] ヘプタンを用いると、高いbranch選択性を維持したまま、他の配位子に比べ 20 て非常に高い反応活性が得られることがわかる。 【0027】

【発明の効果】本発明により、配位子として極めて優れた反応活性と反応特性を発現するジホスフィナイト化合物が得られ、該化合物とロジウム化合物を用いたオレフィンのヒドロホルミル化反応により、極めて高い活性でbranch体選択的にアルデヒド化合物を製造する事ができる。

10